

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

Rec'd PCT/PTO 25 MAR 2005

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. September 2004 (16.09.2004)

PCT

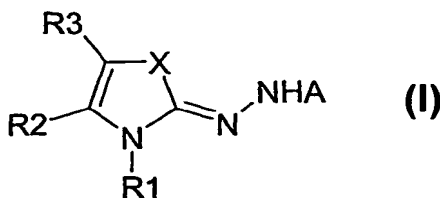
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/078153 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation: **A61K 7/13** (74) Anwalt: **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT**; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2004/000961** (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
3. Februar 2004 (03.02.2004)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:  
103 09 523.3 5. März 2003 (05.03.2003) **DE** (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PASQUIER, Cécile** [CH/CH]; Impasse des Primeyères 1, CH-1723 Marly (CH). **BUCLIN, Véronique** [CH/CH]; La Croix 19, CH-1638 Morlon (CH). **KIENER, Caroline** [CH/CH]; Route du Confin 3, CH-1723 Marly (CH). **ROULIN, Anita** [CH/CH]; Le Mottex, CH-1695 Villarod (CH). **BRAUN, Hans-Jürgen** [DE/CH]; Kapellacker 19, CH-3182 Ueberstorf (CH).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **AGENT AND METHOD FOR DYEING KERATIN FIBRES**(54) Bezeichnung: **MITTEL UND VERFAHREN ZUM FÄRBen VON KERATINFASERN**

(57) Abstract: The invention relates to an agent for dyeing keratin fibers based on oxidation dyes, which contains at least one heterocyclic hydrazone derivative of formula (I) (X = S or O) as developer and at least one persulphate salt as oxidizing agent. The invention also relates to a multiple-component kit and to a method for dyeing keratin fibers and the utilisation of said agent.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Mittel zur

Färbung von Keratinfasern auf Basis von Oxidationsfarbstoffen, welches mindestens ein heterozyklisches Hydrazone-Derivat der Formel (I) (mit X = S oder O) als Entwickler und mindestens ein Persulfatsalz als Oxidationsmittel enthält, ein Mehrkomponenten-Kit sowie ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern unter Verwendung dieses Mittels.

Rec'd PCT/PTO 24 MAR 2005

## **B e s c h r e i b u n g**

### **Mittel und Verfahren zum Färben von Keratinfasern**

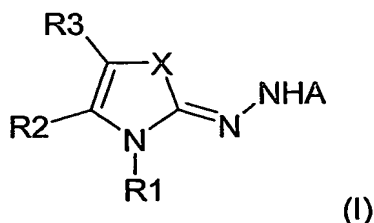
Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Mittel zur Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Seide, Wolle oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, auf Basis von Oxidationsfarbstoffen, welches mindestens ein heterozyklisches Hydrazon-Derivat (der Thiazol- oder Oxazol-Familie) als Entwickler und mindestens ein Persulfatsalz als Oxidationsmittel enthält, ein Mehrkomponenten-Kit sowie ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern unter Verwendung dieses Mittels.

Haarfärbemittel werden je nach zu färbender Ausgangshaarfarbe und gewünschtem Endresultat hauptsächlich in die Gruppe der Oxidationsfärbemittel oder der Tönungen unterteilt. Oxidationsfärbemittel eignen sich hervorragend für die Abdeckung von höheren Grauantteilen, hierbei werden die bei einem Grauanteil von bis zu 50 % verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als oxidative Tönungen bezeichnet, während die bei einem Grauanteil von über 50 % oder zum "Hellerfärben" verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als sogenannte oxidative Farben bezeichnet werden. Direktziehende Farbstoffe sind hauptsächlich in nicht-oxidativen Färbemitteln (sogenannten Tönungsmitteln) enthalten. Einige direktziehende Farbstoffe, wie zum Beispiel Nitrofarbstoffe, können aufgrund ihrer geringen Größe in das Haar eindringen und es -zumindest in den äusseren Bereichen- direkt anfärben. Derartige Tönungen sind sehr haarschonend und überstehen in der Regel 6 bis 8 Haarwäschen. Direktziehende Farbstoffe werden ebenfalls oft in oxidativen Färbemitteln zur Erzeugung bestimmter Nuancen beziehungsweise zur Intensivierung

der Farbe eingesetzt. Die bisher bekannten Färbesysteme können jedoch die an Färbemittel gestellten Anforderungen nicht in jeder Hinsicht, besonders im Hinblick auf Glanz und Intensität der Färbungen, erfüllen.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß heterozyklische Hydrazone der Thiazol- oder Oxazol-Familie mit üblichen Kupplersubstanzen, wie zum Beispiel aromatische Hydroxyl- und/ oder Aminogruppen enthaltenden Verbindungen, in Gegenwart von Persulfatsalzen intensive Färbungen im gelben bis blauen Farbbereich ermöglichen. Dieses neue Färbemittel gibt besonders brillante und intensive Färbungen, die eine sehr hohe Schweissbeständigkeit zeigen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur Färbung von Keratinfasern (A), wie zum Beispiel Wolle, Seide oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es (a) mindestens ein Hydrazon-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz,



worin X gleich Sauerstoff oder Schwefel ist;

A Wasserstoff, eine Acetylgruppe, eine Trifluoracetylgruppe, eine Formylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylsulfonylgruppe oder eine Arylsulfonylgruppe darstellt;

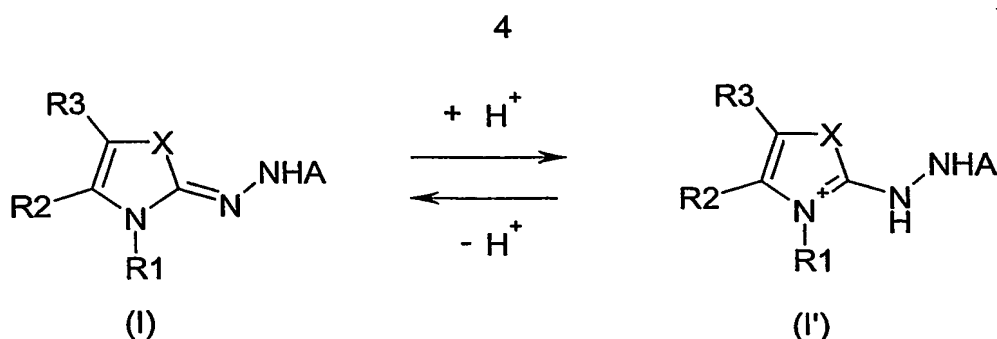
**R1** gleich einer gesättigten oder ungesättigten (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierten (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, einer Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, einer Sulfonsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, einer Formylgruppe, einer C(O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer C(O)-Phenylgruppe, einer C(O)NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer C(O)NH-Phenylgruppe, einer substituierten oder unsubstituierten Phenylgruppe, oder einer Benzylgruppe ist;

**R2** und **R3** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkoxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylaminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Dialkylaminogruppe, eine Carbonsäure, eine C(O)O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C(O)O-Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Naphthylgruppe darstellen, oder **R2** und **R3** gemeinsam mit dem Restmolekül ein heterozyklisches oder carbozyklisches, gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bilden;

(b) mindestens eine an sich bekannten Kupplersubstanz oder deren physiologisch verträgliches Salz,

sowie (c) als oxidatives Mittel ein Persulfatsalz enthält.

Je nach dem pH-Wert des Mittels kann die Verbindung der Formel (I) auch im Gleichgewicht mit der Verbindung der Formel (I') vorliegen:



Bevorzugt sind Hydrazone-Derivate der Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche Salze, worin **X** gleich Schwefel ist und **A** Wasserstoff darstellt. Hydrazone-Derivate der Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche Salze, bei denen **X** gleich Schwefel ist, **A** gleich Wasserstoff ist, **R1** gleich einer gesättigten oder ungesättigten (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, einer Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, oder einer substituierten oder unsubstituierten Phenylgruppe ist, und **R2** und **R3** unabhängig voneinander Wasserstoff, eine gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylaminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Dialkylaminogruppe, eine C(O)O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Naphtylgruppe darstellen, oder **R2** und **R3** gemeinsam mit dem Restmolekül ein carbo-zyklisches, ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bilden, sind besonders bevorzugt.

Als Beispiel für die Verbindungen der Formel (I) können die folgenden Verbindungen genannt werden:

- 3-Methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazone,
- 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazone,
- 4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazone,
- 3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazone,
- 3-Methyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazone,

4-(4-Methoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Ethoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(3-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(3-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(2-naphthalenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,  
3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,5-Dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-Ethyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-5-phenyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3,4-dimethyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,  
4-Amino-2-hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-thiazolcarbonitril,  
3-Ethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-ethyl-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester,  
5-Methyl-3-(1-methylethyl)-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(1-methylethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(1-Methylethyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

4,5-Diphenyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Butyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(2-methylpropyl)- 2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(2-Methylpropyl)- 4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-p-Biphenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-Methyl-3,4-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4,5-Triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(2-Propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Diphenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-[(phenylamino)carbonyl]-4-methyl-  
thiazolcarbonsäureethylester,  
3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,

3,6-Dimethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
7-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Hydroxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
7-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5,6-Dimethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-5-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-6-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
5-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-carbonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-7-benzothiazol-sulfonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-N,N,3-trimethyl-6-benzothiazol-sulfonsäureamid,  
[(2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazolyl)oxy]essigsäure-  
hydrazid,  
3-Methyl-naphtho[2,3-d]thiazol-2(3H)-on-hydrazon,  
3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
6-Ethoxy-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Propyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,



3-Hydroxyethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-p-Methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-(2-hydroxyethyl)-6-benzothiazol-carbonsäure,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-6-methoxy-3(2H)-benzothiazol-propan-sulfonsäure,  
6-Hexadecyloxy-2-hydrazono-3(2H)-benzothiazol-propan-sulfonsäure,  
2-Oxo-3-benzothiazolin-essigsäureethylester-hydrazon,  
3-Acetyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-3(2H)-benzothiazol-carboxaldehyd,  
3-Methyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon,  
3-Phenyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon,  
3-Methyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon,  
3-Phenyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3,4-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-4-(4-methoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3-methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-4-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3-methyl-4-(2-naphtalenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-2-hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazolcarbonsäure-ethylester,  
N-Acetyl-3,4,5-trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3,4-dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3,5-dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3-methyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3-ethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-4-methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

N-Acetyl-4,5-dimethyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3,4-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-4-p-biphenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-4-(4-methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-4-tert-butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3,4,5-triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3-butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3-hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3-p-methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3-methyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3-phenyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3-methyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon,  
N-Acetyl-3-phenyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3,4-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-4-(4-methoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3-methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-4-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3-methyl-4-(2-naphtalenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-2-hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazolcarbonsäure-  
ethylester,  
N-Formyl-3,4,5-trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3,4-dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3,5-dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3-methyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3-ethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

N-Formyl-4-methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3,4-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-4-p-biphenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-4-(4-methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-4-tert-butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-4,5-dimethyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-5-methyl-3,4-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3,4,5-triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3-butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3-hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3-p-methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3-methyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3-phenyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon,  
N-Formyl-3-methyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon und  
N-Formyl-3-phenyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon.

Unter den Verbindungen der Formel (I) sind die folgenden  
Thiazolon-hydrazon-Derivate besonders bevorzugt:

3-Methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Methoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Ethoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(3-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

4-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4-(3-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,  
3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,5-Dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-Ethyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-5-phenyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3,4-dimethyl-4-thiazol-carbonsäureethylester,  
4-Amino-2-hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-5-thiazol-carbonitril,  
3-Ethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-ethyl-4-methyl-thiazol-carbonsäureethylester,  
5-Methyl-3-(1-methylethyl)-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(1-Methylethyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Diphenyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Butyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(2-methylpropyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(2-Methylpropyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-(2-Propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

4-tert-Butyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-Methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4-Diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4,5-Dimethyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-p-Biphenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-(4-Methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
4-tert-Butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
5-Methyl-3,4-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3,4,5-Triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Hydroxyethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,  
3-Aminoethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon.

Die Verbindungen der Formel (I) sind zum Teil im Handel erhältlich. Sie können jedoch auch nach aus der Literatur bekannten Syntheseverfahren, beispielsweise der Vorschrift in Research Disclosure October 1978, Seite

42 – 44, No. 17434, oder in Analogie zu den in der DE 1049381 B beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Als Kupplersubstanzen kommen insbesondere die folgenden Kupplersubstanzen oder deren Salze in Betracht:

N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxy-ethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methyl-amino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diamino-phenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)-amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol,

5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylenedioxy-phenol, 3,4-Methylenedioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzo-dioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion in Betracht.

Als Persulfatsalze kommen zum Beispiel Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat oder Ammoniumpersulfat sowie deren Mischungen in Betracht.

Die Persulfatsalze sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) sowie den Kupplersubstanzen gegebenenfalls zusätzlich weitere übliche, physiologisch unbedenkliche, direkt-

ziehende Farbstoffe aus der Gruppe der kationischen und anionischen Farbstoffe, der Dispersionsfarbstoffe, der Azofarbstoffe, der Chinonfarbstoffe und der Triphenylmethanfarbstoffe enthalten.

Die direktziehenden Farbstoffe sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) in einer Menge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) gegebenenfalls weitere übliche Entwicklersubstanzen enthalten, wie zum Beispiel 1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluyldiamin), 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 4-(2,5-Diaminophenyl)-2-((diethylamino)methyl)-thiophen, 2-Chlor-3-(2,5-diaminophenyl)thiophen, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol, 2,5-Diaminobiphenyl, 2,5-Diamino-4'-(1-methylethyl)-1,1'-biphenyl, 2,3',5-Triamino-1,1'-biphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-aminomethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-((phenylamino)methyl)benzol, 1,4-Diamino-2-((ethyl-(2-hydroxyethyl)-amino)methyl)benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-(((4-Aminophenyl)-methyl)amino)anilin, 4-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-phenol, 1,4-Diamino-N-(4-pyrrolidin-1-yl-benzyl)-benzol, 1,4-Diamino-N-furan-3-ylmethyl-benzol, 1,4-Diamino-N-thiophen-2-ylmethyl-benzol, 1,4-Diamino-N-furan-2-ylmethyl-benzol, 1,4-Diamino-N-thiophen-3-ylmethyl-benzol, 1,4-Diamino-N-benzyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 2,5-Diamino-4'-hydroxy-1,1'-biphenyl, 2,5-Diamino-2'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl, 2,4',5-Triamino-1,1'-biphenyl, 4-Amino-phenol,



4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(amino-methyl)-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,4,5,6-Tetra-amino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-pentyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(phenylmethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-((4-methoxyphenyl)methyl)-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol, 1,2,4-Trihydroxy-benzol, 2,4-Diaminophenol, 1,4-Di-hydroxybenzol oder 2-(((4-Aminophenyl)amino)methyl)-1,4-diamino-benzol.

Die Verbindungen der Formel (I) sowie die Kupplersubstanzen und die zusätzlichen Entwicklersubstanzen sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) und die Kupplersubstanzen werden in der Regel getrennt voneinander aufbewahrt und erst kurz vor der Anwendung miteinander vermischt und mit dem Persulfatsalz versetzt. Es ist jedoch auch möglich, sofern die Verbindungen der Formel (I), die Kupplersubstanzen und das Persulfatsalz in fester Form vorliegen, diese gemeinsam abzu- packen und das gebrauchsfertige Färbemittel (A) kurz vor der Anwendung durch Vermischen der Verbindungen der Formel (I), der Kupplersubstanzen und des Persulfatsalzes mit Wasser oder einer der übrigen Bestandteile des Mittels enthaltenden flüssigen Zubereitung herzustellen.

Das erfindungsgemäße Färbemittel besteht somit in der Regel aus mehreren Komponenten, welche vor der Anwendung miteinander vermischt werden. Vorzugsweise liegt das Mittel in Form eines

2-Komponenten-Kits, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindung der Formel (I) enthält, und einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Kupplersubstanzen und die Persulfatsalze enthält, oder eines 3-Komponenten-Kits, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindung der Formel (I) enthält, einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Kupplersubstanzen enthält, und einer die Persulfatsalze enthaltenden 3. Komponente (A3), vor.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mehrkomponenten-Kit, bestehend aus einem Mittel der Komponente (A1) und einem Mittel der Komponente (A2), wobei das Persulfat auch getrennt von der Komponente (A2) als Komponente (A3) abgepackt sein kann, sowie gegebenenfalls einem Mittel zur Einstellung des pH-Wertes (Alkalisierungsmittel oder Säure). Selbstverständlich können auch die Mittel der Komponenten (A1) und (A2) aus mehreren Einzelkomponenten bestehen, welche erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander vermischt werden.

Ebenfalls ist ein 2-Komponenten-Kit möglich, dessen 1. Komponente aus einem die Verbindungen der Formel (I), die Kupplersubstanzen und die Persulfatsalze sowie gegebenenfalls weitere übliche pulverförmige kosmetische Zusatzstoffe enthaltenden Pulver besteht (sofern die vorgenannten Bestandteile in fester Form vorliegen), und dessen 2. Komponente Wasser oder eine flüssige kosmetische Zubereitung ist und gegebenenfalls ein Mittel zur Einstellung des pH-Wertes enthält.

Besonders bevorzugt ist jedoch ein 2-Komponenten-Kit, bestehend aus einem Mittel der Komponente (A1) und einem Mittel der Komponente (A2).

Die vorgenannten direktziehenden Farbstoffe können in der Komponente (A2) in einer Gesamtmenge von etwa 0,02 bis 20 Gewichtsprozent, vor-

zugsweise 0,2 bis 10 Gewichtsprozent, eingesetzt werden, während die zusätzlichen Entwicklersubstanzen und die Kupplersubstanzen in der jeweiligen Farbträgermasse (Komponente (A1) bzw. Komponente (A2)) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,02 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,2 bis 10 Gewichtsprozent, enthalten sein können.

Die Zubereitungsform für die Komponenten (A1) und (A2) sowie das gebrauchsfertige Färbemittel (A) kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung, eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion sein. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Verbindung der Formel (I) beziehungsweise der Kupplersubstanzen mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche in Färbemitteln verwendete Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen, Gelen oder Aerosolschäumen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propan-diol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächen-aktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothen-säure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und

Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)), die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)) und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)).

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) sowie der Farbträgermassen (A1) und (A2) beträgt jeweils etwa 3 bis 12, vorzugsweise etwa 3 bis 10, wobei sich der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) in der Regel bei der Mischung der Einzelkomponenten (zum Beispiel der Komponente (A1) mit der Komponente (A2)) einstellt. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) sowie der Farbträgermassen (A1) und (A2) beträgt vorzugsweise etwa 3 bis 7 wenn als Kupplersubstanzen Diaminobenzol-Derivate verwendet werden, und etwa 6 bis 10 wenn als Kupplersubstanzen Aminophenol- oder Dihydroxybenzol-Derivate verwendet werden.

Zur Einstellung des für die Färbung gewünschten pH-Wertes der Komponenten (A1) und (A2) sowie des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) können -falls erforderlich- jedoch auch alkalisierende Mittel, wie zum Beispiel Ammoniak, Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkaliacetate, Erdalkaliacetate, Alkalicarbonate oder Erdalkalicarbonate, oder Säuren, wie zum Beispiel Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure oder Borsäure, zugesetzt werden.

Das gebrauchsfertige Färbemittel wird unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen der Komponenten (A1) und (A2) bzw. (A1) und (A2) und (A3) -gegebenenfalls unter Zusatz eines Alkalisierungsmittel oder

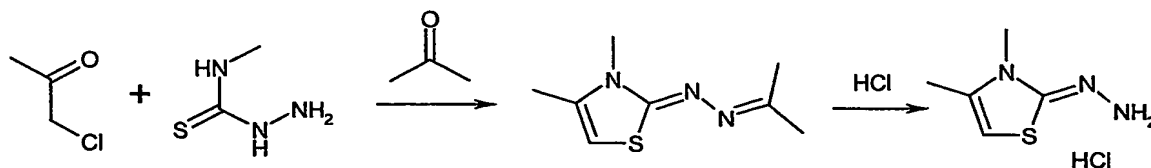
einer Säure- hergestellt und sodann auf die Faser, insbesondere menschliche Haare, aufgetragen. Je nach gewünschter Farbtiefe läßt man diese Mischung etwa 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise etwa 15 bis 30 Minuten, bei einer Temperatur von etwa 20 bis 50 °C, insbesondere bei etwa 30 bis 40 °C einwirken. Anschließend wird die Faser mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet.

Das erfindungsgemäße Färbemittel ermöglicht eine gleichmäßige, besonders brillante, intensive, und dauerhafte Färbung der Fasern, insbesondere von Keratinfasern, wie zum Beispiel menschlichen Haaren, wobei eine breite Farbpalette von gelben bis blauen Farbtönen möglich ist. Die Beständigkeit gegenüber Schweiß wird in besonders hohe Masse erfüllt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

## Beispiele

### **Beispiel 1a: Synthese von 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon-Hydrochlorid**



#### **Stufe A: 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-(1-methylethyliden)hydrazon**

21 g (200 mmol) 4-Methyl-3-thiosemicarbazid werden in 1000 ml Aceton 2 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Dann wird die Lösung tropfenweise mit 20,4 g (220 mmol) Chloraceton versetzt. Die Reaktionsmischung wird sodann 7 Stunden lang unter Rückfluss gekocht, und

anschließend eingeeengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Aceton umkristallisiert. Es werden 23 g eines orangen Pulvers (63% der Theorie) erhalten.

Schmelzpunkt: 139 – 139,6 °C

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 300 MHz):  $\delta$  = 6,72 (s, breit, 1H, H-C(5));  $\delta$  = 3,67 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>);  $\delta$  = 2,27 (d, J=0,9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>-C(4));  $\delta$  = 2,17 (s, 3H, CH<sub>3</sub>);  $\delta$  = 2,07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 300 MHz): 169,16; 164,14; 139,02 (C(4)); 103,36 (C(5)); 34,47 (CH<sub>3</sub>N); 24,60; 19,91; 13,53 (CH<sub>3</sub> (C4)).

MS (ESI): 184 (M<sup>+</sup> +1)

**Stufe B: 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid**

3,5 g (19 mmol) 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-(1-methylethyliden) hydrazon aus Stufe A werden in 60 ml 6M Salzsäure bei 50 °C 30 Minuten lang erwärmt. Die Reaktionsmischung wird anschließend eingeeengt und das Rohprodukt wird sodann aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 2 g (60% der Theorie) eines rosa Pulvers erhalten.

Schmelzpunkt: 156,4 – 156,6 °C

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 300 MHz):  $\delta$  = 6,58 (q, J=0,9 Hz, 1H, H-C(5));  $\delta$  = 3,41 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>);  $\delta$  = 2,18 (d, J=0,9Hz, 3H, CH<sub>3</sub>-C(4)).

MS (ESI): 144 (M<sup>+</sup> +1).

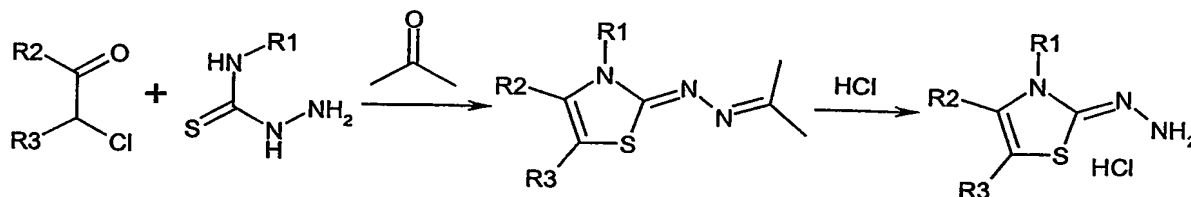
<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 300 MHz): 172,30 (C(2)); 138,79 (C(4)); 101,43 (C(5)); 32,92 (CH<sub>3</sub>N); 13,40 (CH<sub>3</sub> (C4)).

CHN-Analyse:

(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S (0,96 HCl) (0,5 EtOH)):

	% C	% H	% N	% S	% Cl
berechnet:	35,81	6,49	20,88	15,93	16,90
gefunden:	35,20	6,300	21,00	15,4	16,80

**Beispiele 1b-1g: Synthese von 2(3H)-Thiazolon-hydrazonen der Formel (I) (allgemeine Synthese Vorschrift)**



**Stufe A:** 4 mmol substituiertes Thiosemicarbazid werden in 20 ml Aceton 2 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Dann wird die Lösung tropfenweise mit 4,4 mmol  $\alpha$ -Chlor-ke-ton versetzt. Die Reaktionsmischung wird sodann 7 Stunden lang unter Rückfluss gekocht, und anschließend eingengt. Das so erhaltene 2(3H)-Thiazolon-1-(methylethyliden)-hydrazone Derivat wird aus Aceton umkristallisiert.

**Stufe B:** 2 mmol des 2(3H)-Thiazolon-1-(methylethyliden)-hydrazone Derivates aus Stufe A werden in 10 ml 6M Salzsäure bei 50 °C 30 Minuten lang erwärmt. Die Reaktionsmischung wird anschließend eingengt und das Rohprodukt wird sodann aus Ethanol oder Butanol umkristallisiert.

**1b.) 3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazone Hydrochlorid**

Aus 4-Methyl-3-thiosemicarbazid und Phenacylchlorid

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO/ $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz):  $\delta = 7,49\text{--}7,42$  (m, 5H, phenyl);  $\delta = 6,84$  (s, 1H, H-C(5));  $\delta = 3,31$  (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ).

ESI-MS: 205  $[\text{M}]^+$  (100)

**1c.) 4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazone Hydrochlorid**

Aus 4-Methyl-3-thiosemicarbazid und 1-Chlor-3,3-dimethyl-2-butanon

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO/ $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz):  $\delta = 6,55$  (s, 1H, H-C(5));  $\delta = 3,60$  (s, 3H N- $\text{CH}_3$ );  $\delta = 1,31$  (s, 9H, ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>).

ESI-MS: 185  $[M]^+$  (100)

**1d.) 4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid**

Aus 4-(2-propenyl)-3-thiosemicarbazid und Chloraceton

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO/ $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz):  $\delta = 6,58$  (s, 1H, H-C(5));  $\delta = 5,94$ -5,81 (m, 1H, Allyl);  $\delta = 5,22$  (dd, 1H,  $J=0,9$  Hz,  $J=10,5$  Hz, Allyl);  $\delta = 4,94$  (dd, 1H,  $J=0,9$  Hz,  $J=17,1$  Hz, Allyl);  $\delta = 4,57$  (m, 2H, N- $\text{CH}_2$ );  $\delta = 2,16$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ -C(4)).

ESI-MS: 169  $[M]^+$  (100)

**1e.) 4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid**

Aus 4-(2-propenyl)-3-thiosemicarbazid und Phenacylchlorid

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO/ $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz):  $\delta = 7,50$ -7,42 (m, 5H, phenyl);  $\delta = 6,81$  (s, 1H, H-C(5));  $\delta = 5,77$ -5,63 (m, 1H, Allyl);  $\delta = 5,15$  (dd, 1H,  $J=0,9$  Hz,  $J=10,5$  Hz, Allyl);  $\delta = 4,80$  (dd, 1H,  $J=0,9$  Hz,  $J=17,1$  Hz, Allyl);  $\delta = 4,40$  (m, 2H, N- $\text{CH}_2$ );  $\delta = 1,27$  (s, 9H,  $\text{CH}_3$ -C(4)).

ESI-MS: 231  $[M]^+$  (100)

**1f.) 4-tert-Butyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid**

Aus 4-(2-propenyl)-3-thiosemicarbazid und 1-Chlor-3,3-dimethyl-2-butanon

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO/ $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz):  $\delta = 6,55$  (s, 1H, H-C(5));  $\delta = 5,90$ -5,77 (m, 1H, Allyl);  $\delta = 5,21$  (d, 1H,  $J=9,0$  Hz, Allyl);  $\delta = 4,81$ -4,75 (m, 3H, Allyl);  $\delta = 1,31$  (s, 9H,  $(\text{CH}_3)_3$ ).

ESI-MS: 211  $[M]^+$  (100)

**1g.) 3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid**

Aus 4-Methyl-3-thiosemicarbazid und 3-Chlor-2-butanon

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO/ $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz):  $\delta = 3,55$  (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ );  $\delta = 2,16$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $\delta = 2,12$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

ESI-MS: 157  $[M]^+$  (100)



**Beispiele 2 – 26: Färbemittel mit 3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon Hydrochlorid**

**Komponente (A1)**

4,00 g	Decylpolyglucose (Plantaren® 2000), 50 %ige wässrige Lösung
0,20 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
5,00 g	Ethanol
0,58 g	3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon-Hydrochlorid Hydrat

ad 100,00 g Wasser, entmineralisiert

**Komponente (A2)**

Y g	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 1
0,40 g	Kaliumpersulfat

Bei Raumtemperatur (20-25 °C) oder unter leichtem Erwärmen (35-40 °C) werden die vorstehend genannten Bestandteile homogen miteinander vermischt. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) wird -falls erforderlich- mit Natronlauge, Natriumcarbonat, Ammoniak oder Zitronensäure auf den in der Tabelle 1 angegebenen Wert eingestellt.

Das gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf gebleichtes Haar aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült, mit einem Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült und so dann getrocknet.

Die Einsatzmenge der Kupplersubstanz sowie die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

Bsp. Nr.	Verwendete Kupplersubstanz (Menge in g)	pH-Wert	Farbton
2	1,3-Diamino-benzol (0,27 g)	7,0	rubinrot
3	2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol-sulfat (0,66 g)	7,5	mahagoni-farben
4	2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)-amino]-anisol sulfat (0,74 g)	6,0	mahagoni-farben
5	1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan-tetrahydrochlorid (1,08 g)	6,2	mahagoni-farben
6	1,3-Diamino-4-methoxybenzol (0,34 g)	7,7	mahagoni-farben
7	1,3-Diamino-4-methylbenzol (3,0 g)	6,1	rubinrot
8	N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff (0,44 g)	6,6	violett
9	3-Aminophenol (0,27 g)	3,6	rubinrot
10	5-Amino-2-methyl-phenol (0,31 g)	3,9	kupferfarben
11	3-Dimethylamino-phenol (0,34 g)	3,6	himberrot
12	1,3-Dihydroxybenzol (0,27 g)	3,8	kupferfarben
13	1-Naphthol (0,36 g)	3,7	orange
14	1,5-Dihydroxy-naphthalin (0,40 g)	3,2	kupferfarben
15	1,7-Dihydroxy-naphthalin (0,40 g)	3,7	rosarot
16	8-Hydroxychinolin (0,36 g)	3,4	kupferfarben
17	2,3-Diaminopyridin (0,27 g)	9,6	kirschrot
18	2-Amino-3-hydroxypyridin (0,27 g)	9,1	rot-violett
19	4-Amino-1H-indol (0,33 g)	7,5	violett

20	1,2-Diaminobenzol (0,27 g)	6,1	braun
21	2-Amino-phenol (0,27 g)	3,6	braun-mahagoni
22	1,3-Diamino-benzol (0,14 g) 3-Aminophenol (0,14 g)	6,5	rubinrot
23	1,3-Diamino-benzol (0,14 g) 1,3-Dihydroxybenzol (0,14 g)	6,2	rubinrot
24	1,3-Diamino-benzol (0,14 g) N-(3-Dimethylamino-phenyl)- harnstoff (0,22 g)	7,7	mahagoni-farben
25	N-(3-Dimethylamino-phenyl)- harnstoff (0,22 g) 1,3-Dihydroxybenzol (0,14 g)	6,4	violett
26	1,3-Diamino-benzol (0,05 g) 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)- benzol-sulfat (0,12 g) 5-Amino-2-methyl-phenol (0,06 g) 3-Aminophenol (0,05 g) 1,3-Dihydroxybenzol (0,05 g)	9,6	mahagoni-farben

**Beispiele 27-35:    Färbemittel mit 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-  
hydrazon Hydrochlorid**

**Komponente (A1)**

4,00 g	Decylpolyglucose (Plantaren® 2000), 50 %ige wässrige Lösung
0,20 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
5,00 g	Ethanol

0,45 g	3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

Komponente (A2)

Y g	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 2
0,40 g	Kaliumpersulfat

Bei Raumtemperatur (20-25 °C) oder unter leichtem Erwärmen (35-40 °C) werden die vorstehend genannten Bestandteile homogen miteinander vermischt. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) wird -falls erforderlich- mit Natronlauge, Natriumcarbonat, Ammoniak oder Zitronensäure auf den in der Tabelle 2 angegebenen Wert eingestellt.

Das gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf gebleichtes Haar aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült, mit einem Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Die Einsatzmenge der Kupplersubstanz sowie die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

**Tabelle 2:**

<b>Bsp. Nr.</b>	<b>Verwendete Kupplersubstanz (Menge in g)</b>	<b>pH-Wert M</b>	<b>Farbton</b>
<b>27</b>	1,3-Diamino-benzol (0,27 g)	7,2	bordeauxrot
<b>28</b>	2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzolsulfat (0,67 g)	6,7	dunkel bordeauxrot
<b>29</b>	N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff (0,44 g)	7,3	blau
<b>30</b>	3-Aminophenol (0,27 g)	7,2	himberrot
<b>31</b>	5-Amino-2-methyl-phenol (0,31 g)	6,6	rubin-rot
<b>32</b>	5-((2-hydroxyethyl)amino)-2-methyl-Phenol-sulfat(2:1) (0,54 g)	6,8	orange
<b>33</b>	1,3-Dihydroxybenzol (0,27 g)	9,9	rosa-Kupfer
<b>34</b>	1-Naphthol (0,36 g)	9,7	rosa
<b>35</b>	1,3-Diamino-benzol (0,05 g) 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol sulfat (0,12 g) 5-Amino-2-methyl-phenol (0,06 g) 3-Aminophenol (0,05 g) 1,3-Dihydroxybenzol (0,05 g)	9,8	dunkel violett-Aubergine

**Beispiele 36-65: Färbemittel mit 2(3H)-Thiazolon-hydrazon der Formel (I) (Beisp. 1b-1g)**

**Komponente (A1)**

4,00 g	Decylpolyglucose (Plantaren® 2000), 50 %ige wässrige Lösung
0,20 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
5,00 g	Ethanol
X g	2(3H)-Thiazolon-hydrazon der Formel (I) (1b-1g)
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

**Komponente (A2)**

Y g	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 3
0,80 g	Kaliumpersulfat

Bei Raumtemperatur (20-25 °C) oder unter leichtem Erwärmen (35-40 °C) werden die vorstehend genannten Bestandteile homogen miteinander vermischt. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) wird -falls erforderlich- mit Natronlauge, Natriumcarbonat, Ammoniak oder Zitronensäure auf den in der Tabelle 3 angegebenen Wert eingestellt.

Das gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf gebleichtes Büffelhaar aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült, mit einem Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Die Einsatzmenge der 2(3H)-Thiazolon-hydrazone der Formel (I) (1b-1g) und der Kupplersubstanz sowie die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefaßt.

**Tabelle 3:**

Bsp. Nr.	Derivat der Formel (I) gemäß Beispiel Nr. (Menge in g)	Verwendete Kupplersubstanz (Menge in g)	pH-Wert	Farbton
36	Beispiel 1b (0,60 g)	1,3-Diamino-benzol (0,27 g)	9,6	bordeauxrot
37	Beispiel 1c (0,55 g)	1,3-Diamino-benzol (0,27 g)	9,6	bordeauxrot
38	Beispiel 1d (0,51 g)	1,3-Diamino-benzol (0,27 g)	9,6	bordeauxrot
39	Beispiel 1e (0,67 g)	1,3-Diamino-benzol (0,27 g)	9,6	bordeauxrot
40	Beispiel 1f (0,62 g)	1,3-Diamino-benzol (0,27 g)	9,6	bordeauxrot
41	Beispiel 1g (0,48 g)	1,3-Diamino-benzol (0,27 g)	9,2	violett-Aubergine
42	Beispiel 1b (0,60 g)	2,4-Diamino-1-(2-hydroxy-ethoxy)-benzol sulfat (0,67 g)	9,6	bordeauxrot
43	Beispiel 1c (0,55 g)	2,4-Diamino-1-(2-hydroxy-ethoxy)-benzol sulfat (0,67 g)	9,6	bordeauxrot
44	Beispiel 1d (0,51 g)	2,4-Diamino-1-(2-hydroxy-ethoxy)-benzol sulfat (0,67 g)	9,6	bordeauxrot

45	Beispiel 1e (0,67 g)	2,4-Diamino-1-(2-hydroxy-ethoxy)-benzol sulfat (0,67 g)	9,6	bordeauxrot
46	Beispiel 1f (0,62 g)	2,4-Diamino-1-(2-hydroxy-ethoxy)-benzol sulfat (0,67 g)	9,6	bordeauxrot
47	Beispiel 1g (0,48 g)	2,4-Diamino-1-(2-hydroxy-ethoxy)-benzol sulfat (0,67 g)	9,4	violett-Aubergine
48	Beispiel 1b (0,60 g)	N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff (0,44 g)	9,5	blau
49	Beispiel 1c (0,55 g)	N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff (0,44 g)	9,5	blau
50	Beispiel 1d (0,51 g)	N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff (0,44 g)	9,5	blau
51	Beispiel 1e (0,67 g)	N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff (0,44 g)	9,5	blau
52	Beispiel 1f (0,62 g)	N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff (0,44 g)	9,5	blau
53	Beispiel 1g (0,48 g)	N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff (0,44 g)	9,4	blau
54	Beispiel 1b (0,60 g)	3-Aminophenol (0,27 g)	9,6	himberrot

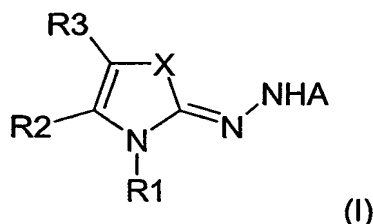


55	Beispiel 1c (0,55 g)	3-Aminophenol (0,27 g)	9,6	himberrot
56	Beispiel 1d (0,51 g)	3-Aminophenol (0,27 g)	9,6	himberrot
57	Beispiel 1e (0,67 g)	3-Aminophenol (0,27 g)	9,6	himberrot
58	Beispiel 1f (0,62 g)	3-Aminophenol (0,27 g)	9,6	himberrot
59	Beispiel 1g (0,48 g)	3-Aminophenol (0,27 g)	9,3	violett-rot
60	Beispiel 1b (0,60 g)	1,3-Dihydroxybenzol (0,27 g)	9,6	rot-orange
61	Beispiel 1c (0,55 g)	1,3-Dihydroxybenzol (0,27 g)	9,6	rot-orange
62	Beispiel 1d (0,51 g)	1,3-Dihydroxybenzol (0,27 g)	9,6	rot-orange
63	Beispiel 1e (0,67 g)	1,3-Dihydroxybenzol (0,27 g)	9,6	rot-orange
64	Beispiel 1f (0,62 g)	1,3-Dihydroxybenzol (0,27 g)	9,6	rot-orange
65	Beispiel 1g (0,48 g)	1,3-Dihydroxybenzol (0,27 g)	9,6	himberrot

Alle in der vorliegenden Anmeldung angegebenen Prozentzahlen stellen  
-soweit nicht anders angegeben- Gewichtsprozent dar.

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mittel zur Färbung von Fasern (A), dadurch gekennzeichnet, dass es (a) mindestens ein Hydrazon-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz,



worin X gleich Sauerstoff oder Schwefel ist;

A Wasserstoff, eine Acetylgruppe, eine Trifluoracetylgruppe, eine Formylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylsulfonylgruppe oder eine Arylsulfonylgruppe darstellt;

R<sub>1</sub> gleich einer gesättigten oder ungesättigten (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierten (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, einer Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, einer Sulfonsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, einer Formylgruppe, einer C(O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer C(O)-Phenylgruppe, einer C(O)NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer C(O)NH-Phenylgruppe, einer substituierten oder unsubstituierten Phenylgruppe, oder einer Benzylgruppe ist;

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkoxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylaminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Dialkylaminogruppe, eine Carbonsäure, eine C(O)O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C(O)O-Phenylgruppe, eine substituierte

oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Naphthylgruppe darstellen, oder **R2** und **R3** gemeinsam mit dem Restmolekül ein heterozyklisches oder carbozyklisches, gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bilden;

(b) mindestens eine an sich bekannten Kupplersubstanz oder deren physiologisch verträgliches Salz,

sowie (c) als oxidatives Mittel ein Persulfatsalz enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass **X** gleich Schwefel ist, **A** gleich Wasserstoff ist, **R1** gleich einer gesättigten oder ungesättigten (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, einer Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylgruppe, oder einer substituierten oder unsubstituierten Phenylgruppe ist, und **R2** und **R3** unabhängig voneinander Wasserstoff, eine gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkylaminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Dialkylaminogruppe, eine C(O)O-Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Naphtylgruppe darstellen, oder **R2** und **R3** gemeinsam mit dem Restmolekül ein carbozyklisches, ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem, bilden.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydrazon-Derivat der Formel (I) ausgewählt ist aus 3-Methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Methoxy)-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Ethoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(3-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

4-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(3-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(2-naphthalenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazolcarbonsäureethylester, 3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4-Dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,5-Dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-Ethyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-5-phenyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3,4-dimethyl-4-thiazolcarbonsäureethylester, 4-Amino-2-hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-thiazolcarbonitril, 3-Ethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-ethyl-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester, 5-Methyl-3-(1-methylethyl)-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Dimethyl-3-(1-methylethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-(1-methylethyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Dimethyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Butyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Dimethyl-3-(2-methylpropyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-(2-methylpropyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Hydroxyethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Hydroxyethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Hydroxyethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Aminoethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Aminoethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Aminoethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4-Diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-Methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-p-Biphenylyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

4-(4-Methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-tert-Butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Dimethyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-Methyl-3,4-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4,5-Triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Dimethyl-3-(phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-(2-Propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-tert-Butyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Dimethyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-[(phenylamino)carbonyl]-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester, 3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3,6-Dimethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 7-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Hydroxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 7-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5,6-Dimethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Methyl-5-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Methyl-6-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-carbonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-7-benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-N,N,3-trimethyl-6-

benzothiazol-sulfonsäureamid, [(2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazolyl)oxy]essigsäure-hydrazid, 3-Methyl-naphtho[2,3-d]thiazol-2(3H)-on-hydrazon, 3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Ethoxy-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Propyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Hydroxyethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Aminoethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-p-Methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-(2-hydroxyethyl)-6-benzothiazol-carbonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-6-methoxy-3(2H)-benzothiazol-propan-sulfonsäure, 6-Hexadecyloxy-2-hydrazono-3(2H)-benzothiazol-propan-sulfonsäure, 2-Oxo-3-benzothiazolin-essigsäure-ethylester-hydrazon, 3-Acetyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-3(2H)-benzothiazol-carboxaldehyd, 3-Methyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon, 3-Phenyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon, 3-Methyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon, 3-Phenyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon, N-Acetyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-3,4-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-4-(4-methoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-3-methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-4-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-3-methyl-4-(2-naphtalenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-2-hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazolcarbonsäure-ethylester, N-Acetyl-3,4,5-trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-3,4-dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-3,5-dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-3-methyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-3-ethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-4-methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-3,4-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-4-p-biphenylyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-4-(4-methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-

hydrazon, N-Acetyl-4-tert-butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-4,5-dimethyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-5-methyl-3,4-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-3,4,5-triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Acetyl-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, N-Acetyl-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, N-Acetyl-3-butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, N-Acetyl-3-hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, N-Acetyl-3-p-methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, N-Acetyl-3-methyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon, N-Acetyl-3-phenyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon, N-Acetyl-3-methyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon, N-Acetyl-3-phenyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon, N-Formyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-3,4-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-4-(4-methoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-3-methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-4-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-3-methyl-4-(2-naphtalenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-2-hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazolcarbonsäure-ethylester, N-Formyl-3,4,5-trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-3,4-dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-3,5-dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-3-methyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-3-ethyl-4,5-dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-4-methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-3,4-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-4-p-biphenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-4-(4-methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-4-tert-butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-4,5-dimethyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-5-methyl-3,4-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-3,4,5-triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, N-Formyl-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, N-Formyl-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-

hydrazon, N-Formyl-3-butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, N-Formyl-3-hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, N-Formyl-3-p-methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, N-Formyl-3-methyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon, N-Formyl-3-phenyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon, N-Formyl-3-methyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon und N-Formyl-3-phenyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplersubstanz ausgewählt ist aus N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)-amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxy-ethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methyl-amino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diamino-phenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-



2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)-amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzo-dioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Persulfatsalz ausgewählt ist aus Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat und Ammoniumpersulfat.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es die Hydrazon-Derivate der Formel (I), sowie die Kupplersub-

stanzen und die Persulfatsalze jeweils in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthält.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 0,01 bis 10 Gewichtsprozent eines physiologisch unbedenklichen, direktziehenden Farbstoffs aus der Gruppe der kationischen und anionischen Farbstoffe, der Dispersionsfarbstoffe, der Nitrofarbstoffe, der Azofarbstoffe, der Chinonfarbstoffe und der Triphenylmethanfarbstoffe enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 3 bis 10 aufweist.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.
10. 2-Komponenten-Kit, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindung der Formel (I) enthält, und einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Kupplersubstanzen und die Persulfatsalze enthält, sowie gegebenenfalls einem Mittel zur Einstellung des pH-Wertes.
11. 2-Komponenten-Kit, dessen 1. Komponente aus einem die Verbindungen der Formel (I), die Kupplersubstanzen und die Persulfatsalze sowie gegebenenfalls weitere übliche pulverförmige kosmetische Zusatzstoffe enthaltenden Pulver besteht, und dessen 2. Komponente Wasser oder eine flüssige kosmetische Zubereitung ist, welche gegebenenfalls ein Mittel zur Einstellung des pH-Wertes enthält.

12. Verfahren zum Färben von Haaren bei dem ein Färbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 auf die Haare aufgetragen wird und nach einer Einwirkungszeit von 5 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C das Haar mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet wird.
13. Verfahren zum Färben von Haaren bei dem das gebrauchsfertige Färbemittel (A) unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen zweier Komponenten (A1) und (A2) -gegebenenfalls unter Zusatz eines Alkalisierungsmittels oder einer Säure- hergestellt und sodann auf die Haare aufgetragen wird und nach einer Einwirkungszeit von 5 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C das Haar mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein durch Vermischen zweier Komponenten (A1) und (A2) erhältliches Färbemittel (A) gemäß Anspruch 10 oder 11 verwendet wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/000961

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 634 013 A (MAUL RUDOLF ET AL) 11 January 1972 (1972-01-11) claims 1,4-6,9	1-13
Y	EP 0 664 114 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 26 July 1995 (1995-07-26) claims 1,10	1-13
A	DE 23 34 738 A (HENKEL & CIE GMBH) 30 January 1975 (1975-01-30) claim 1; examples 36-39	1,10-13
P,A	DE 101 55 907 A (WELLA AG) 15 May 2003 (2003-05-15) claims 1,9,10	1,10-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 2004

Date of mailing of the international search report

07/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/000961

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3634013	A	11-01-1972	AT 282072 B	10-06-1970
			BE 733731 A	28-11-1969
			CH 524369 A	30-06-1972
			DE 1922400 A1	04-12-1969
			DK 122006 B	03-01-1972
			FR 1599968 A	20-07-1970
			GB 1219035 A	13-01-1971
			NL 6906270 A , B,	02-12-1969
EP 0664114	A	26-07-1995	CA 2138570 A1	28-06-1995
			DE 69432400 D1	08-05-2003
			DE 69432400 T2	22-01-2004
			EP 0664114 A1	26-07-1995
			JP 7252120 A	03-10-1995
			US 5603734 A	18-02-1997
DE 2334738	A	30-01-1975	DE 2334738 A1	30-01-1975
DE 10155907	A	15-05-2003	DE 10155907 A1	15-05-2003
			BR 0206394 A	03-02-2004
			WO 03042199 A1	22-05-2003
			US 2004060124 A1	01-04-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000961

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 3 634 013 A (MAUL RUDOLF ET AL) 11. Januar 1972 (1972-01-11) Ansprüche 1,4-6,9	1-13
Y	EP 0 664 114 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 26. Juli 1995 (1995-07-26) Ansprüche 1,10	1-13
A	DE 23 34 738 A (HENKEL & CIE GMBH) 30. Januar 1975 (1975-01-30) Anspruch 1; Beispiele 36-39	1,10-13
P,A	DE 101 55 907 A (WELLA AG) 15. Mai 2003 (2003-05-15) Ansprüche 1,9,10	1,10-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Mai 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/06/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Voyiazoglou, D

# INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Angaben : ntlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000961

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3634013	A	11-01-1972	AT 282072 B 10-06-1970
		BE 733731 A 28-11-1969	
		CH 524369 A 30-06-1972	
		DE 1922400 A1 04-12-1969	
		DK 122006 B 03-01-1972	
		FR 1599968 A 20-07-1970	
		GB 1219035 A 13-01-1971	
		NL 6906270 A , B, 02-12-1969	
EP 0664114	A	26-07-1995	CA 2138570 A1 28-06-1995
		DE 69432400 D1 08-05-2003	
		DE 69432400 T2 22-01-2004	
		EP 0664114 A1 26-07-1995	
		JP 7252120 A 03-10-1995	
		US 5603734 A 18-02-1997	
DE 2334738	A	30-01-1975	DE 2334738 A1 30-01-1975
DE 10155907	A	15-05-2003	DE 10155907 A1 15-05-2003
		BR 0206394 A 03-02-2004	
		WO 03042199 A1 22-05-2003	
		US 2004060124 A1 01-04-2004	